

合金钢螺栓海洋气候环境适应性研究

杨祎¹, 赵俊军², 王茂川¹, 杨小奎¹

(1.西南技术工程研究所, 重庆 400039; 2.重庆嘉陵特种装备有限公司, 重庆 400032)

摘要: 目的 研究海洋气候环境对合金钢螺栓的影响。方法 开展合金钢螺栓海南万宁试验站为期 24 个月的远海户外暴露试验, 通过环境扫描电镜 (ESEM) 和自带的能谱仪 (EDS)、拉伸和疲劳力学性能试验机、动电位极化 (PC) 研究合金钢螺栓力学性能、宏观形貌、微观形貌和腐蚀产物变化。结果 户外暴露 24 个月后, 合金钢螺栓破坏剪力下降了 3.4%, 破坏拉力下降了 7.7%, 疲劳寿命下降了 41.3%。结论 合金钢户外暴露 24 个月后发生全面腐蚀, 腐蚀对螺栓破坏拉力及破坏剪力性能影响不大, 对螺栓疲劳寿命下降影响较大。

关键词: 合金钢螺栓; 海洋气候环境; 环境适应性

DOI: 10.7643/ issn.1672-9242.2018.01.009

中图分类号: TJ04

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2018)01-0040-05

Marine Climate Environmental Adaptability of Alloy Steel Bolt

YANG Yi¹, ZHAO Jun-jun², WANG Mao-chuan¹, YANG Xiao-kui¹

(1.Southwest Research Institute of Technology and Engineering, Chongqing 400039, China;

2.Chongqing Jialing Special Equipment Co. Ltd, Chongqing 400032, China)

ABSTRACT: Objective To research effects of marine climate environment on alloy steel bolt. **Methods** Outdoor exposure test was carried out for 24 months at Wanning, Hainan site. Mechanical properties, macroscopic morphology, microscopic morphology and corrosion product change of alloy steel bolt were researched through SEM, tensile and fatigue machine and potentiodynamic polarization (PC). **Results** After 24 months of outdoor exposure, the ultimate shear of alloy steel bolts decreased by 3.4%, its ultimate tension decreased by 7.7%, its fatigue life decreased by 41.3%. **Conclusion** After 24 months of outdoor exposure, the alloy steel bolt has full-scale corrosion, which has little effect on the ultimate tension and shear of bolts and has great impact on fatigue life of bolts.

KEY WORDS: alloy steel bolt; marine climate; environmental adaptability

合金钢螺栓通常用于飞机起落架等承力部位。军用飞机在使用过程中, 承力部件除了在常规环境中使用, 也会长期服役在湿热盐雾等恶劣的海洋大气环境中, 并受大风、海雾、潮汐、海水飞溅等多种环境因素的影响, 使舰载飞机各部位零部件极易发生腐蚀, 致使其各项性能在长期服役过程中发生变化, 从而直接影响舰载飞机的飞行安全, 降低其服役期限。海洋腐蚀环境非常复杂, 海洋气候环境

中的氯离子由于其半径小能够优先吸附在金属及合金表面氧化膜上, 对氧化膜产生渗透破坏作用, 并与金属元素生成具有溶解性的氯络合物, 加速金属及合金的溶解, 使氧化膜失去对基体的保护作用。因此海洋气候环境对有无钝化膜保护的金属及合金都有很强的腐蚀性^[1-9]。

万宁自然环境试验站属湿热海洋环境, 具有高温、高湿、高盐雾、强太阳辐射等特点, 特别是空

气中富含大量氯离子, 对金属基体腐蚀具有很大侵蚀作用, 而高强度螺栓的腐蚀开裂和疲劳断裂常常给人类带来灾难性后果。因此, 开展合金钢螺栓海洋气候环境适应性研究是当前装备服役寿命研究领域中的重要课题, 并具有重要的理论意义和实践意义。

1 试验

选用合金钢螺栓 7411 (1Cr17Ni2 钝化) 作为试验样品, 放置在万宁试验站进行户外暴露试验。暴晒时间为 2 年, 万宁试验站位置为东经 110°05'、北纬 18°58', 海拔高度为 12.3 m, 平均温度为 24.6 °C, 平均相对湿度为 86 %, 年总辐射量为 4826 MJ/m², 年总日照时数为 2154 h, 年降水总量为 1515 mm, 降水 pH 值为 5.4。试验完成后观察其宏观腐蚀形貌变化, 并使用扫描电镜观察微观腐蚀形貌并分析腐蚀产物。

2 宏观腐蚀形貌

螺栓在万宁户外暴露外观形貌随时间变化如图 1 所示。可以看出, 螺栓在万宁户外暴露 6 个月后, 头部外露区、头下连接区、光杆-螺纹过渡区、螺纹区等四个部位均出现严重腐蚀, 腐蚀面积均超过 80%。光杆区腐蚀相对来说较为轻微, 腐蚀面积超过 50%。随着暴露时间的延长, 螺栓表面腐蚀不断加剧。由于螺栓表面的钝化层非常薄, 在氯离子强侵蚀和穿透作用下, 很快遭到破坏, 从而使基体金属暴露在氯离子等腐蚀介质中, 加剧了基体金属的腐蚀。螺栓的头部外露区、头下连接区、光杆区、光杆-螺纹过渡区、螺纹区等五个部位均出现一定程度的腐蚀。其中, 光杆-螺纹过渡区、螺纹区腐蚀相对严重, 腐蚀面积超过 25%。头部外露区、头下连接区、光杆区腐蚀相对较轻, 腐蚀面积分别约为 1%, 2.5%, 10%。螺栓试验件的外观腐蚀评价划分见表 1。

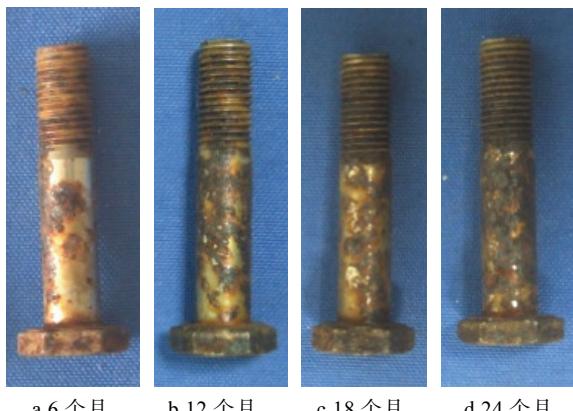


图 1 螺栓万宁户外暴露外观形貌随暴露时间变化

表 1 螺栓试验件腐蚀外观评级的区域划分

序号	名称	具体描述
1	头部外露区	螺栓头部除下表面以外的区域
2	头下连接区	螺栓头部下表面、头下滚轧区及头下光杆 5 mm 区域
3	光杆区	头下光杆 5 mm 处至光杆-螺纹过渡区
4	光杆-螺纹过渡区	光杆-螺纹过渡区及头 3 扣螺纹
5	螺纹区	剩余螺纹部分

3 电化学分析

为了进一步解释说明该螺栓光杆区和螺纹区腐蚀程度的差异性, 采用电化学分析研究了上述三个区域在 5%NaCl 溶液中的开路电位、自腐蚀电流密度, 螺纹区、杆纹区、光杆区的开路电位分别为 -325, -302, -240 mV。可以看出, 螺栓螺纹区、杆纹区、光杆区开路电位呈现出依次升高的趋势, 螺纹区电位最负, 杆纹连接区居中, 光杆区最正。这说明螺栓表面钝化膜质量在不同区域存在一定差异, 由于钝化膜厚度极薄, 在表面处理过程中容易造成区域间的差异, 螺栓螺纹区起伏明显, 相对光杆区其钝化处理中保持均一性的难度更大。因此, 在螺纹区钝化膜的完整性和均一性有可能次于光杆区, 从而导致其电位最负, 而光杆-螺纹过渡区处于两者之间, 因此电位居中。

开路电位可以表征螺栓不同区域在某种环境下的腐蚀倾向性高低, 但并不能决定螺栓实际腐蚀速率的高低, 实际腐蚀速率的高低主要取决于螺栓在该环境下的自腐蚀电流密度大小。为了进一步分析螺栓不同区域的实际腐蚀速率差异, 对试样的不同局部位置在 5%NaCl 溶液中分别进行动电位极化曲线测试, 测试结果如图 2 所示。

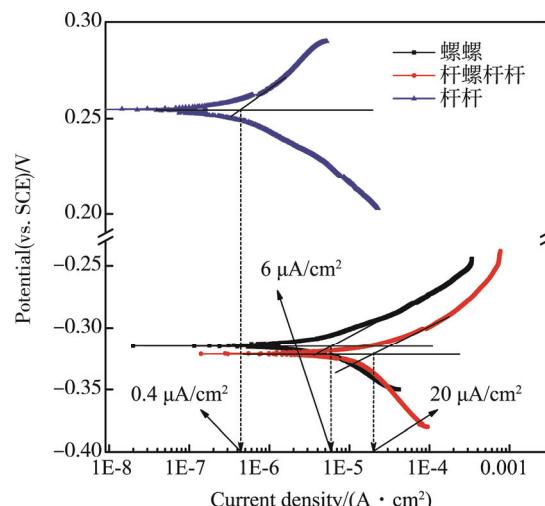


图 2 螺栓在 5%NaCl 溶液中的动电位极化曲线

根据 GB 5267《紧固件 电镀层》附录 G“螺栓、螺钉和螺母的表面积”，计算螺栓的螺纹、杆部和杆纹连接三个测试区域的面积。通过对强极化区的线性拟合分析可知，螺栓光杆区的自腐蚀电流密度最低，约为 $0.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，杆纹连接处电流密度最高，达到 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，约为光杆区的 50 倍，螺纹区居中，电流密度约为 $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。综合开路电位和自腐蚀电流密度数据分析，螺栓螺纹区、杆纹区、光杆区三个区域中光杆区耐腐蚀性能最好。因此，在万宁户外暴露期间，螺栓光杆区域腐蚀相对较轻。

4 微观腐蚀形貌

由于钢铁材料本身、暴露大气环境、锈层鉴别手段以及数据解释等方面的差异，不同研究者所报道的腐蚀产物成分类别差异性比较大。常见的锈层成分和对应的形貌如下，纤铁矿 ($\gamma\text{-FeOOH}$) 是锈层外表面最为常见的锈层成分，呈现不同变体的球状或层状（薄片状）形貌或结构，如胞状、鸟巢状、蜘蛛网状、羽毛状、条棒状等。针铁矿 ($\alpha\text{-FeOOH}$) 呈现出 3 种典型的形貌或结构，一种是形成于针铁矿 ($\gamma\text{-FeOOH}$) 球状体形貌或结构上的针状或须状形貌或结构，主要是由针铁矿 ($\gamma\text{-FeOOH}$) 转化而成，一种是存在于花形貌或结构中的花瓣状形貌或结构，另外一种是棱柱形式的管状结构形貌或结构。四方纤铁矿 ($\beta\text{-FeOOH}$)

呈现出雪茄形状貌或结构和白色疏松多孔棉球形状貌或结构^[11-13]。由图 3 可知，合金钢 7411 螺栓万宁户外暴露 12 个月后，基体螺纹部位腐蚀产物出现微裂纹，腐蚀产物呈现出胞状 ($\gamma\text{-FeOOH}$) 微观形貌。从图 4 可以看出，合金钢 7411 螺栓万宁户外暴露 12 个月后，基体光杆部位腐蚀产物呈现出颗粒状 ($\gamma\text{-FeOOH}$)、花瓣状 ($\alpha\text{-FeOOH}$) 微观形貌。颗粒状腐蚀产物簇状聚集。花瓣状腐蚀产物中间点缀有少量颗粒状腐蚀产物。从图 5 可以看出，合金钢 7411 螺栓万宁户外暴露 24 个月后，基体螺纹部位腐蚀产物部分出现微裂纹，腐蚀产物呈现出小颗粒状 ($\gamma\text{-FeOOH}$)、球状 ($\gamma\text{-FeOOH}$) 微观形貌。从高倍率显微图片可以看出，球状腐蚀产物上长有针状 ($\alpha\text{-FeOOH}$) 腐蚀产物。从图 6 可以看出，合金钢 7411 螺栓户外暴露 24 个月后，基体光杆部位腐蚀产物呈现出不规则颗粒状 ($\gamma\text{-FeOOH}$)、条棒状 ($\gamma\text{-FeOOH}$)、球状 ($\gamma\text{-FeOOH}$) 微观形貌。在高倍率显微图片下可以看到球状结构的周围有很多针状或须状 ($\alpha\text{-FeOOH}$) 的腐蚀产物。

从图 7 所示的合金钢 7411 螺栓万宁站户外 24 个月螺纹表面腐蚀产物 EDS 分析可以得出，螺栓腐蚀产物中除 Fe 元素和 O 元素外，还含少量的 Cl 元素，说明腐蚀产物成分可能还包含 FeCl_2 或 FeCl_3 。由于腐蚀产物 FeCl_2 或 FeCl_3 的微观形貌国内外鲜有报道，因此，从腐蚀产物的表面形貌未能看出 FeCl_2 或 FeCl_3 的存在。

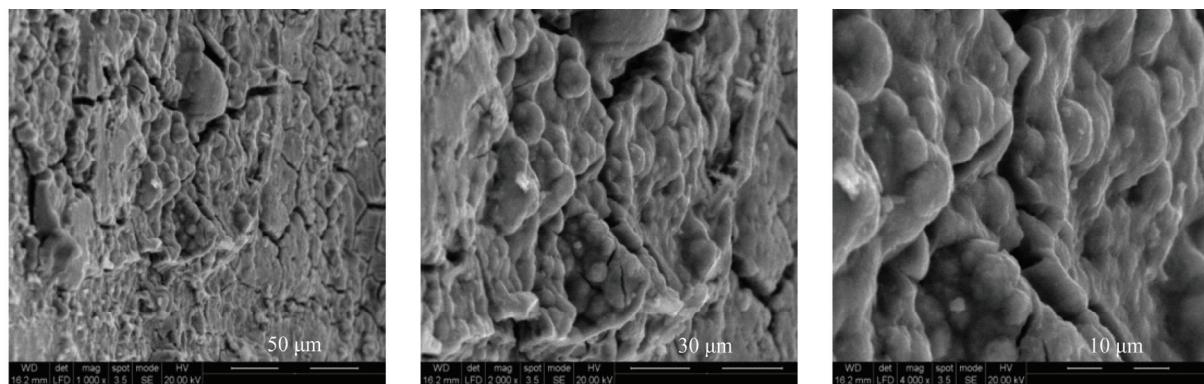


图 3 合金钢 7411 螺栓万宁户外暴露 12 个月螺纹腐蚀产物微观形貌

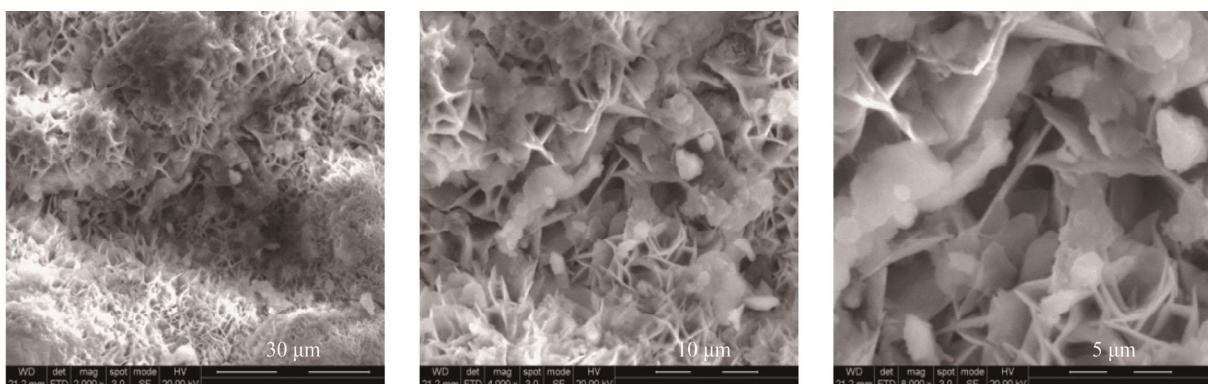


图 4 合金钢 7411 螺栓万宁户外暴露 12 个月光杆腐蚀产物微观形貌

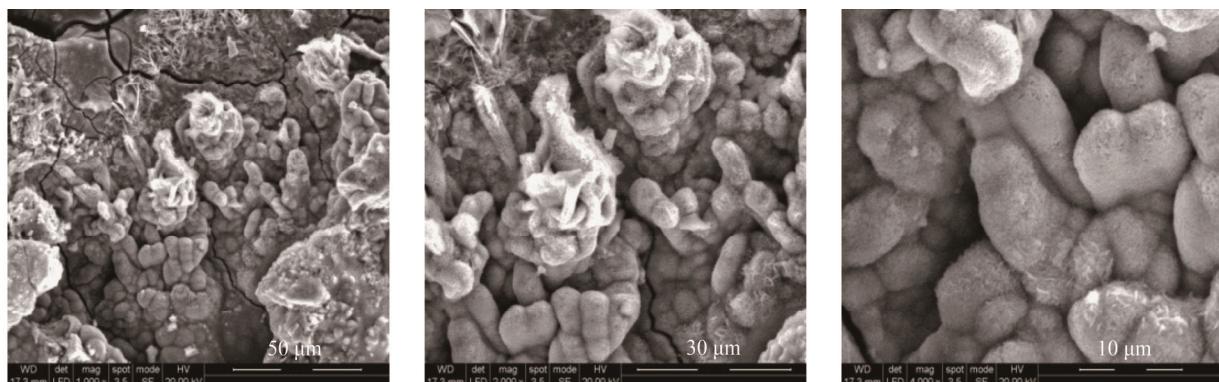


图 5 合金钢 7411 螺栓万宁户外暴露 24 个月螺纹腐蚀产物微观形貌

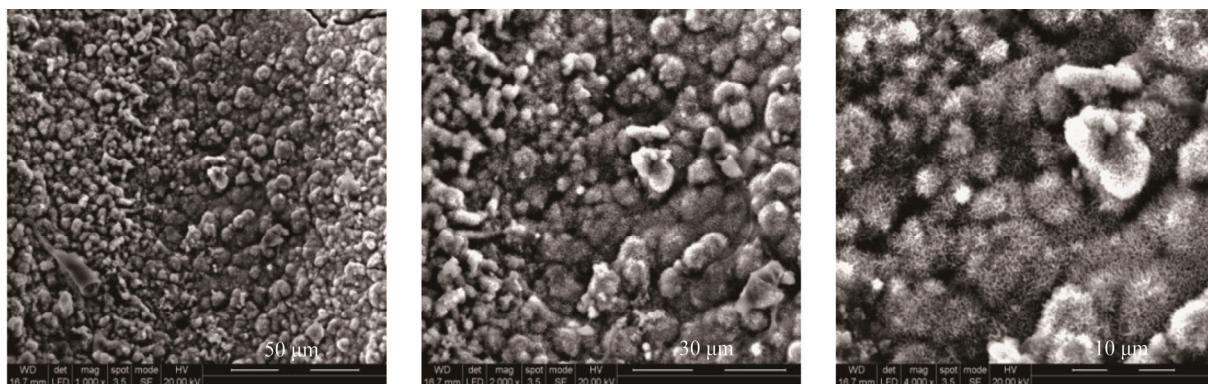


图 6 合金钢 7411 螺栓万宁户外暴露 24 个月光杆腐蚀产物微观形貌

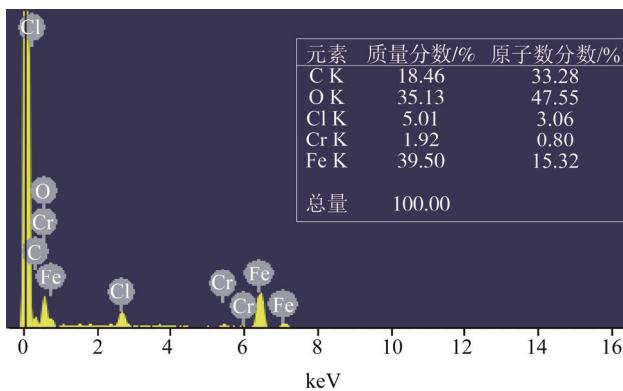


图 7 合金钢 7411 螺栓万宁户外暴露 24 个月后螺纹表面腐蚀产物成分 EDS 分析

中演变为疲劳裂纹源，导致合金钢螺栓 7411 螺栓的疲劳寿命降低。

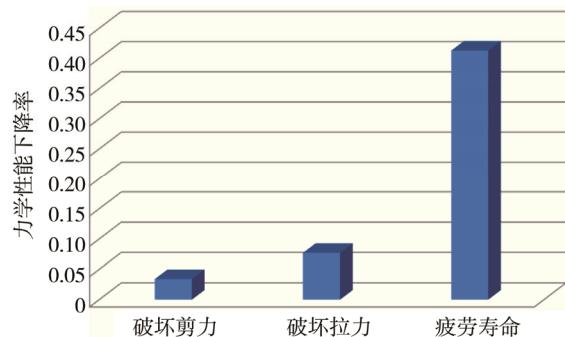


图 8 螺栓万宁户外暴露 24 个月力学性能下降率

5 力学性能

由图 8 可知，户外暴露 24 个月后，7411 螺栓破坏剪力下降了 3.4%，破坏拉力下降了 7.7%，疲劳寿命下降了 41.3%。因此，螺栓的腐蚀并未对螺栓破坏拉力及破坏剪力下降造成明显影响。由图 9 可知，螺栓光杆-螺纹过渡区螺纹部分出现了基体腐蚀，螺纹牙底部位出现深度大于 150 μm 的腐蚀坑。由于螺栓的疲劳性能薄弱点通常为表面缺陷处、尖角或应力集中处、头杆连接圆角处、螺纹收尾处和螺纹牙有缺陷处等部位^[14-15]，因此这些腐蚀坑极易在螺栓疲劳测试

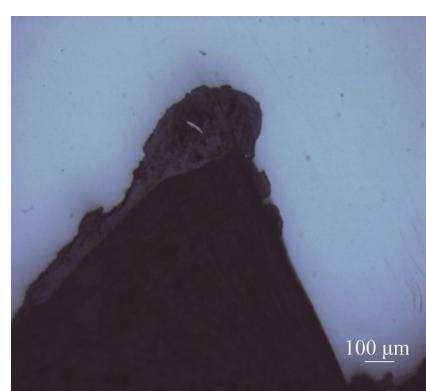


图 9 万宁户外暴露 24 个月螺纹截面微观腐蚀形貌

6 结论

1) 合金钢 7411 螺栓在万宁试验站户外暴晒 2 年后发生了大面积腐蚀，其中，光杆-螺纹过渡区、螺纹区腐蚀相对严重，基体螺纹部位腐蚀产物部分出现微裂纹。从微观形貌分析可知，表面腐蚀产物成分是纤铁矿 ($\gamma\text{-FeOOH}$) 和针铁矿 ($\alpha\text{-FeOOH}$)，可能还包含 FeCl_2 或 FeCl_3 。随着暴露时间的延长，螺栓的螺纹和螺杆腐蚀产物微观形貌不断变化，但是腐蚀产物的成分没有变化，时间因素改变的只是纤铁矿 ($\gamma\text{-FeOOH}$) 和针铁矿 ($\alpha\text{-FeOOH}$) 之间的相对比例。

2) 螺栓腐蚀后对破坏拉力及破坏剪力性能影响不大，但疲劳寿命下降率达到 41.3%。说明螺栓表面形成的腐蚀坑易产生应力集中，缩短起裂时间，增加裂纹源，导致螺栓疲劳寿命降低。

3) 合金钢螺栓在海洋环境使用过程中需做好防腐工作。同时应尽可能在装配过程中减少螺栓与大气中腐蚀介质的接触，减少螺栓的腐蚀。

参考文献：

- [1] 曾凡阳, 刘元海, 丁玉洁. 海洋环境下军用飞机腐蚀及其系统控制工程[J]. 装备环境工程, 2013, 10(6): 77-81.
- [2] CHEN Jie-Jong, SHIH Yan-Shin. A Study of the Helical Effect on the Thread Connection by Three Dimensional Finite Element Analysis[J]. Nuclear Engineering and Design, 1999, 191(2): 109-111.
- [3] 冯立超, 贺毅强, 乔斌, 等. 金属及合金在海洋环境中的腐蚀与防护[J]. 热加工工艺, 2013, 42(24): 13-17.
- [4] LI S, TANG H, ZHANG X, et al. Fatigue Behavior of Precorrosion Deformed Bars[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2014, 26(9): 646-649.
- [5] 李东帆. 飞机结构的腐蚀与防护[J]. 装备环境工程, 2016, 13(1): 57-61.
- [6] 罗国权. 螺栓疲劳破坏分析[J]. 建筑结构, 2009, 39(s1): 39-42.
- [7] 穆山, 李军念, 王玲, 等. 海洋大气环境金属防护涂层技术与工艺研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(1): 81-84.
- [8] 汪水翔, 邓海飞, 汪卫华, 等. 沿海地区无人机装备环境适应性分析[J]. 装备环境工程, 2007, 4(2): 85-88.
- [9] 张彩先, 蒋晓彦, 孙艳, 等. 直升机东南沿海地区环境适应性研究[J]. 装备环境工程, 2009, 6(1): 68-72.
- [10] 汪学华. 自然环境试验技术[M]. 北京: 航空工业出版社, 2003: 215-223.
- [11] 曹宏涛, 李雪亭. 基于海洋环境的紧固件腐蚀防护要求及技术措施[J]. 表面技术, 2013, 42(1): 105-108.
- [12] 周堃, 钱翰博, 刘伟, 等. 浅谈装备环境适应性与可靠性[J]. 装备环境工程, 2014, 11(1): 72-76.
- [13] 王德言, 张建国, 钟琼华, 等. 环境试验与可靠性试验技术的发展[J]. 装备环境工程, 2005, 2(5): 10-13.
- [14] 王贵琴, 黄晓群. 常用紧固件的耐蚀性研究[J]. 北华航天工业学院学报, 2008, 18(6): 7-8.
- [15] 林臻, 李国璋, 白鸿柏, 等. 金属材料海洋环境腐蚀试验方法研究进展[J]. 新技术新工艺, 2013(8): 68-75.